Ueber die

Condensation von substituierten Acetessigestern mit Phenolen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Erwin Hanke

aus Stuttgart.

ACAD.
LUGD.BAT.
KIEL.

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker.

1900.

Von der Fakultät angenommen den 25. Juni 1900.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

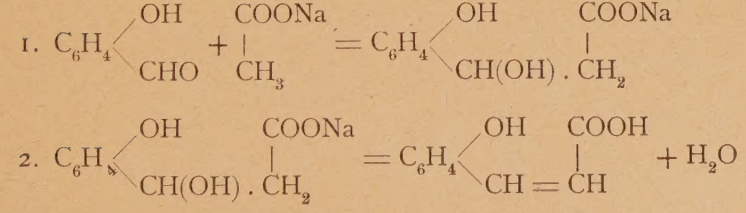
Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liess.

Einleitung.

Im Jahr 1868 gelang es Perkin [1]), das Cumarin, das riechende Prinzip des Waldmeisters, der Tonkabohnen und anderer Pflanzen, synthetisch darzustellen, indem er Natriumsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhitzte. Später gab Perkin der Reaktion eine andere Form, indem er auf den freien Aldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess.

Fittig [2]) klärte den Reaktionsvorgang auf; er zeigte, dass das Essigsäureanhydrid nur wasserentziehend wirkt und zuerst eine Addition von Aldehyd und Natronsalz — nach Art der Aldolcondensation — stattfindet; aus dem Natriumsalz der hiebei entstehenden β-Oxysäure bildet sich unter dem wasserentziehenden Einfluss des Säureanhydrids eine Olefincarbonsäure.

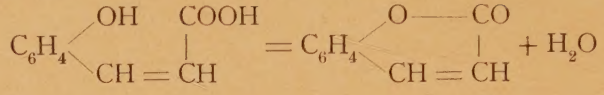
Im vorliegenden Fall hat man:



welch letztere Verbindung bei Anwesenheit von Säure sofort in ihr inneres Anhydrid, das δ-Lacton der o-Oxyzimmtsäure

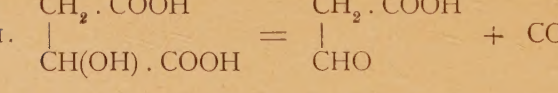
[1]) Ann. d. Chem. 147, 229; 150, 81. Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1599.
[2]) Ann. d. Chem. 215, 97, 116; 227, 48.

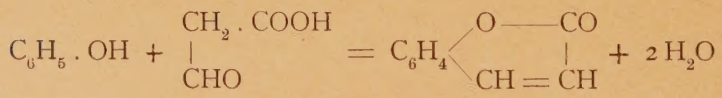
übergeht, als welches Fittig [1]) im Jahre 1869 das Cumarin charakterisierte.



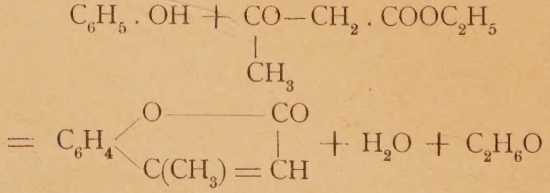
Spätere Arbeiten zeigten, dass eine ganze Anzahl pflanzlicher Stoffe, so das Umbelliferon, das Daphnetin, Aesculetin, Fraxetin, die in der Natur teils frei, teils in Form von Glycosiden vorkommen, als kernsubstituierte Cumarine zu betrachten sind.

Neuen Anstoss zu Untersuchungen auf diesem Gebiete gab die Entdeckung H. v. Pechmanns [2]), dass sich Phenole unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel mit Aepfelsäure zu kernsubstituierten Cumarinen condensieren lassen. Aus der Aepfelsäure entsteht intermediär, unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser, der Halbaldehyd der Malonsäure, welcher sich mit dem Phenole zu einem Cumarin condensiert:





Bereits im Jahre vorher, 1883, war es v. Pechmann und Duisberg [3]) gelungen, durch Condensation von Acetessigester und Phenolen in der Seitenkette substituierte Cumarine zu erhalten, nach der Gleichung:



[1]) Ann. d. Chem. 153, 358.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 929
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.

Die Verbindung von Acetessigestern und Phenolen geht besonders glatt mit mehrwertigen Phenolen, vor allem m-Dioxybenzolen, während einwertige Phenole kaum oder gar nicht reagieren.

Monosubstituierte Acetessigester verhalten sich wie Acetessigester selbst, sie liefern in der Seitenkette zweimal substituierte Cumarine. Bei disubstituierten Acetessigestern lässt sich keine Condensation mit Phenolen zu einem Cumarinderivat erwarten, da das bei der Wasserabspaltung beteiligte Wasserstoffatom der Methingruppe durch einen neutralen Rest ersetzt ist.

Aufgabe vorliegender Arbeit war es, das Verhalten acylsubstituierter, überhaupt mit negativen Resten substituierter Acetessigester Phenolen gegenüber zu untersuchen.

Als acylsubstituierte Acetessigester wurden Acetyl- und Benzoylacetessigester angewandt, von Phenolen das am leichtesten reagierende m-Dioxybenzol oder Resorcin. Als Vertreter von anderen mit negativen Gruppen substituierten Acetessigestern wurde der leicht zugängliche α-Chloracetessigester gewählt, von Phenolen das Resorcin, Orcin und Pyrogallol. Schliesslich sollte das Verhalten methylierter Acetessigester, nämlich des β-Methoxy-isocrotonsäureesters und des Dimethylacetessigesters, gegen Resorcin geprüft werden.

Theoretischer Teil.

I.

Condensation von acylsubstituierten Acetessigestern mit Resorcin.

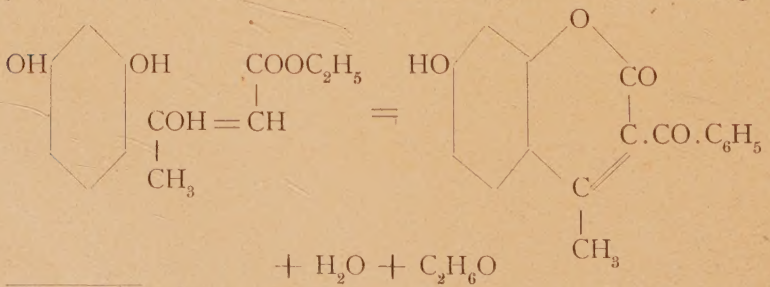
Dargestellt wurden die Condensationsprodukte des Acetyl- und Benzoylacetessigesters mit Resorcin: als condensierendes Mittel diente concentrierte Schwefelsäure. Versuche, durch Condensation von säuresubstituierten Acetessigestern zu β.α-substituierten Cumarinen zu gelangen, sind schon vor einigen Jahren angestellt worden.

A. Held [1]) erhielt bei der Condensation von Cyanacetessigester und Resorcin statt des zu erwartenden β-Methyl-α-Cyanumbelliferons als Reaktionsprodukt nur β-Methylumbelliferon, indem der Cyanacetessigester unter Abspaltung der Cyangruppe Acetessigester lieferte, welch letzterer mit Resorcin bekanntlich β-Methylumbelliferon bildet.

Gleichwie Acetylcyanessigester oder Cyanacetessigester verhalten sich Acetyl- und Benzoylacetessigester.

Bei normalem Verlauf der Condensation dieser Ester mit Phenolen wären α-acylsubstituierte Cumarinderivate zu erwarten.

Aus Benzoylacetessigester und Resorcin würde man ein β-Methyl-α-Benzoylumbelliferon erhalten, nach der Gleichung:



[1]) Compt. rend. 116, 720–723.

Der Versuch ergab indessen, dass man aus Acetyl- bezw. Benzoylacetessigester dieselben Körper, welche Acetessigester bezw. Benzoylessigester mit Phenolen liefern, erhält, indem der acylsubstituierte Acetessigester unter dem Einfluss des Condensationsmittels gespalten wird.

So wurde aus Acetylacetessigester und Resorcin β-Methylumbelliferon erhalten, das durch Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften mit dem aus Acetessigester und Resorcin dargestellten Körper identificiert wurde.

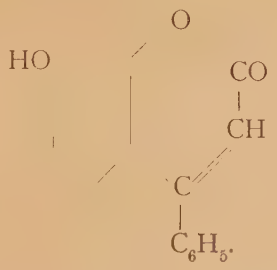
Beim Acetylacetessigester kann nur Spaltung in Acetessigester und Essigsäure eintreten. Anders beim Benzoylacetessigester.

Bedeutet im Acetessigester $CH_3 . CO . CHR . COOC_2H_5$ R den Benzoylrest, so kann der Zerfall nach zwei Richtungen stattfinden:

1. $CH_3 . CO . CHR . COOC_2H_5 + H_2O =$
$CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5 + R . OH$

2. $CH_3 . CO . CHR . COOC_2H_5 + H_2O =$
$R . CH_2 . COOC_2H_5 + CH_3 . COOH$
Benzoylessigester

Benzoylacetessigester und Resorcin liefern bei der Condensation nur β-Phenylumbelliferon.



Die Spaltung des Esters findet daher vollständig nach Gleichung (2) statt. Bildung von β-Methylumbelliferon in Nebenreaktion liess sich nicht nachweisen.

Das auf diesem Wege erhaltene β-Phenylumbelliferon stimmt in seinem Verhalten vollständig mit dem von Pechmann und Duisberg [1]) aus Benzoylessigester und Resorcin erhaltenen Körper überein.

Der Methyläther des β-Phenylumbelliferons löst sich in heissen Alkalien zu cumarinsaurem Salz; beim Ansäuern fällt der unveränderte Körper wieder aus.

Zur weiteren Charakterisierung des β-Phenylumbelliferons wurden Acetyl- und Benzoylderivat dargestellt, und von jenem eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt.

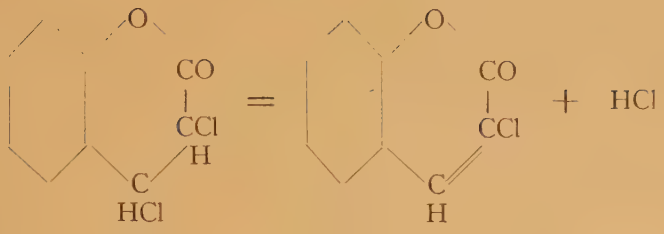
Durch Condensation von säuresubstituierten Acetessigestern mit Phenolen gelingt es, wie die Versuche zeigen, nicht, zu neuen acylsubstituierten Cumarinen zu gelangen. Dagegen dürfte die bei den Versuchen zu Tage gekommene Eigenschaft säuresubstituierter Acetessigester, bei der Spaltung mittels concentrierter Schwefelsäure den Substituenten von weniger negativer Natur abzugeben, während der Substituent mit stärker saurem Charakter mit dem Essigsäurerest in Verbindung bleibt, eine neue Bildungsweise, für manche Fälle vielleicht auch Darstellungsweise acylsubstituierter Essigester bedeuten.

II.

Condensation von α-Chloracetessigester mit Phenolen.

Perkin [2]) zeigte, dass bei der Einwirkung von Brom oder Chlor auf Cumarin bei Abwesenheit von Wasser unter Sprengung der doppelten Bindung in der Seitenkette Halogenadditionsprodukte entstehen, mit Chlor z. B. das Cumarinchlorid. Das Halogen ist in diesen Körpern sehr schwach gebunden; schon beim Erwärmen, rascher beim Kochen mit alkoholischem Kali wird unter Abspaltung die doppelte Bindung wieder hergestellt, es entsteht ein α-Chlorsubstitutionsprodukt, das α-Chlorcumarin:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2126.
[2]) Zeitschr. für Chemie 1871, 178.



Von den verschiedenen Cumarinderivaten waren bisher nur Bromderivate hergestellt worden und näher untersucht, die entsprechenden Chlorverbindungen dagegen nicht.

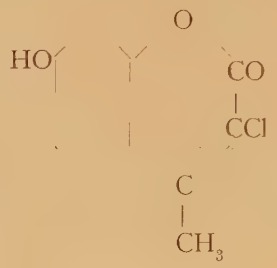
Es liess sich vorhersehen, dass sich von den Chlorderivaten aus keine andern Körperklassen darstellen lassen, als aus den bromsubstituierten Cumarinen; es ist aber bekannt, dass sich die Halogene bezüglich der Leichtigkeit, mit der sie in gleiche Molecüle eingeführt, oder aus ähnlichen Verbindungen eliminiert werden, von einander unterscheiden. Die α-Bromcumarine halten das Brom sehr fest gebunden; wie sich die α-Chlorcumarine verhalten, sollte näher untersucht werden.

Die α-Chlorcumarine könnten, wie das α-Chlorcumarin, dargestellt werden durch Einwirkung von Chlor auf die Lösung des Cumarins und Zerlegen des resultierenden Chloradditionsproduktes mittels alkoholischen Kalis.

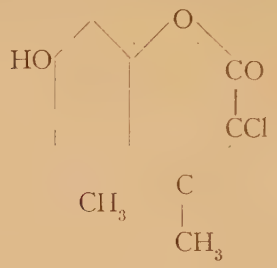
Einfacher aber, und in guter Ausbeute, lassen sich α-Chlorcumarine darstellen durch Condensation von α-Chloracetessigester und Phenolen mittels concentrierter Schwefelsäure.

Die Reaktion findet in derselben Weise statt wie bei der Bildung von β-Methylumbelliferon aus Acetessigester und Resorcin. Dargestellt wurden auf diesem Wege durch Condensation von α-Chloracetessigester und

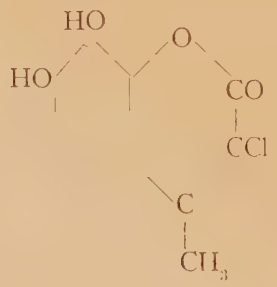
1. Resorcin: β-Methyl-α-Chlorumbelliferon



2. Orcin: β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon

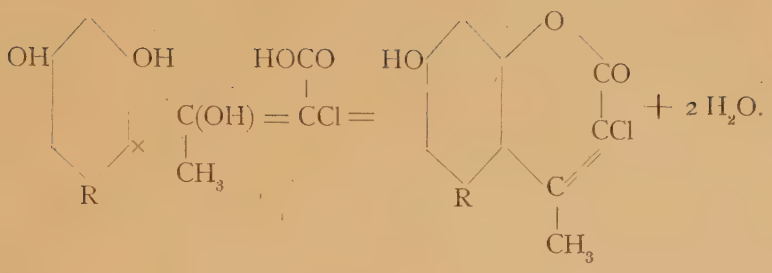


3. Pyrogallol: β-Methyl-α-Chlordaphnetin

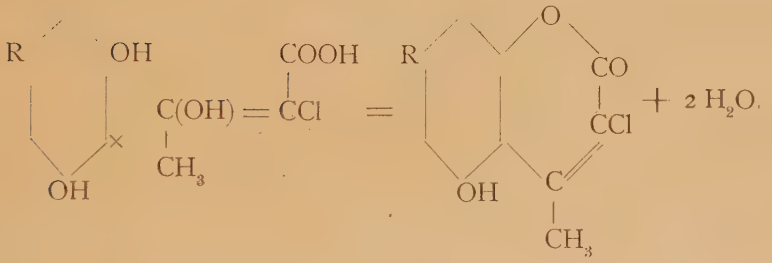


Vom Pyrogallol kann sich nur ein Cumarinderivat ableiten, vom Resorcin und Orcin dagegen je nach der Stelle, an welcher die neue Kohlenstofibindung zustande kommt, zwei Körper, wie die folgenden Formeln zeigen:

1.



2.



Von allen drei Phenolen wurde nur je ein Condensationsprodukt erhalten. Dass das β-Methyl-α-Chlorumbelliferon die durch Formel (1) gegebene Konstitution besitzt, ergiebt sich aus seinen Beziehungen zur m-Oxy-β-Methylcumarilsäure, deren Konstitution feststeht.

Für die Konstitution des β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferons konnte kein Anhaltspunkt gefunden werden, doch dürfte, analog der Bildung von β-Methyl-α-Chlorumbelliferon aus α-Chloracetessigester und Resorcin, seine Konstitution in Formel (1) ihren Ausdruck finden.

Allgemeine Eigenschaften dieser α-Chlorcumarinderivate sind ihre Löslichkeit in kaustischen und kohlensauren Alkalien; die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt, die des β-Methyl-α-Chlordaphnetins bei einem Ueberschuss von Alkali braunrot. Die alkalischen Lösungen besitzen selbst bei grosser Verdünnung keine Fluorescenz mit Ausnahme des β-Methyl-

α-Chlorumbelliferons, dessen alkalische Lösung blaugrün fluoresciert. Ihrem Phenolcharakter entsprechend sind die Verbindungen schwache Säuren, die Alkalisalzlösungen reagieren alkalisch, durch Kohlensäure werden sie aus ihrer alkalischen Lösung gefällt. Aus concentrierter Lösung fallen bei niederer Temperatur die Alkalisalze aus.

Das β-Methyl-α-Chlorumbelliferon krystallisiert mit einem halben Molecül Krystallwasser, die zwei andern Körper ohne Krystallwasser.

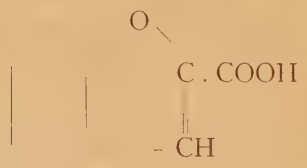
Die alkoholischen Lösungen der drei Körper geben mit Eisenchloridlösung keine Farbreaktion.

Zur Charakterisierung der Verbindungen wurden die Acetyl- und Benzoylverbindungen dargestellt, vom β-Methyl-α-Chlordaphnetin auch der Dimethyläther.

Die genannten Verbindungen sind gut krystallisierende Körper, die, mit Ausnahme des Dimethyläthers, durch Alkalien unschwer verseift werden.

Verhalten der α-Chlorcumarine gegen Alkalien.

Perkin [1]) hatte beobachtet, dass beim anhaltenden Kochen von α-Brom- oder α-Chlorcumarin mit alkoholischem Kali eine halogenfreie Säure entsteht, welche er als Cumarilsäure bezeichnete. Mit ihrer Untersuchung beschäftigte er sich nicht weiter. Beilstein hielt sie für eine o-Oxyphenylpropiolsäure, Fittig und Ebert [2]) aber wiesen nach, dass die Säure keine Hydroxylgruppe enthält; ihrem sonstigen Verhalten nach gab ihr Fittig folgende Konstitutionsformel:



[1]) Zeitschr. für Chemie 1871, 178.
[2]) Ann. d. Chem. 216, 163.

Hantzsch [1]) gelang der experimentelle Beweis für die Richtigkeit der Fittig'schen Formel, indem er synthetisch solche „Benzofurfuranderivate des Naphthalins," wie er sie merkwürdiger Weise nennt, darstellte:

α-Chloracetessigester setzt sich mit den Natriumverbindungen der Phenole unter heftiger Reaktion und Abscheidung von Chlornatrium zu Benzofurfurancarbonsäureestern um. Die Reaktion findet in zwei Phasen statt; zuerst bildet sich aus dem Natriumphenolat und dem Chloracetessigester Phenoxylacetessigester; dieser condensiert sich, bisweilen von selbst, meistens aber erst unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel, zum Benzofurfuranderivat:

1. $C_6H_5 . ONa + \underset{\displaystyle CO . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CHCl . COOR}} = C_6H_5 . O . \underset{\displaystyle CO . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH . COOR}} + NaCl$

2. $C_6H_5 . O . \underset{\displaystyle CO . CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH . COOR}} = C_6H_4 \begin{cases} O \\ C . COOR \\ \| \\ C . CH_3 \end{cases} + H_2O$

Die α-Chlorcumarine zeigen gegen Alkalien ein ungewöhnliches Verhalten; das Chlor in der Seitenkette ist äusserst locker gebunden; es hat in dem Acetessigesterrest des Cumarinderivates die Beweglichkeit behalten, die es im freien Chloracetessigester auszeichnet. Während bei den Bromcumarinen Kochen mit alkoholischem Kali nötig ist, erfolgt bei den Chlorcumarinen die Bildung von Benzofurfuranderivaten schon bei der Einwirkung verdünnter wässeriger Alkalien in der Wärme.

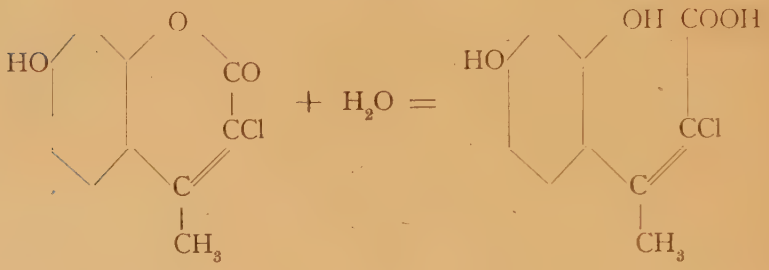
Hinsichtlich der entstehenden Körper verhalten sich β-Methyl-αChlorumbelliferon, β-Methyl-α-Chlor-6 Methylumbelliferon und β-Methyl-α-Chlordaphnetin verschieden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1291.

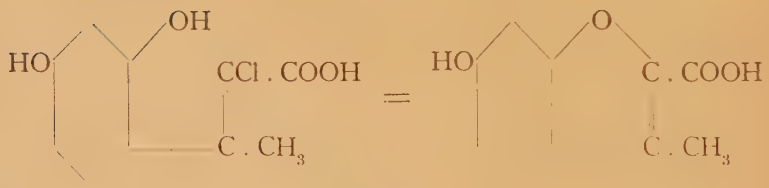
m-Oxy-β-Methylcumarilsäure und m-Oxy-β-Methylcumaron.

Wird β-Methyl-α-Chlorumbelliferon mit überschüssigem Alkalihydroxyd gekocht, so erhält man beim Ansäuern quantitativ die gebildete m-Oxy-β-Methylcumarilsäure. Den Vorgang kann man folgendermassen formulieren:

1.



2.



+ HCl

Die Cumarilsäure entsteht unter intermediärer Bildung von 2, 4-Dioxy-β-Methyl-α-Chlorzimmtsäure, die unter Chlorwasserstoffabspaltung in das Furfuranderivat übergeht.

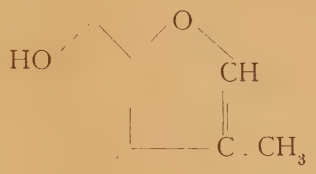
Die auf diesem Wege dargestellte Cumarilsäure ist mit dem von Hantzsch [1]) durch Einwirkung von Chloracetessigester auf Mononatriumresorcin und darauffolgendes Verseifen des Esters erhaltenen Körper vollständig identisch.

Bei Anwendung überschüssigen kaustischen Alkalis entsteht nur ein Körper, die m-Oxy-β-Methylcumarilsäure; wird aber das β-Methyl-α-Chlorumbelliferon mit überschüssigem Natriumcarbonat oder Ammoniak, oder mit höchstens drei Molecülen Natriumhydroxyd — der zur Neutralisation der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2929.

entstehenden 2, 4-Dioxy-β-Methyl-α-Chlorzimmtsäure nötigen Menge — gekocht, so krystallisiert in allen Fällen beim Erkalten der Flüssigkeit ein chlorfreier Körper in glänzenden Nadeln aus, der, von niederem Schmelzpunkt, in Carbonat unlöslich, keine Säure mehr ist.

Derselbe Körper entsteht auch aus der m-Oxy-β-Methylcumarilsäure durch Kohlensäureabspaltung, und ist daher nichts anderes als m-Oxy-β-Methylcumaron.



Diese unmittelbare Bildung eines Cumarons aus einem Chlorcumarin ist bisher nicht beobachtet worden; sie lässt sich so erklären, dass bei Anwesenheit von wenig Alkali auch eine offene Dioxyzimmtsäure entsteht, welche in der Hitze leicht Kohlensäure abspaltet und in ein Cumaronderivat übergeht.

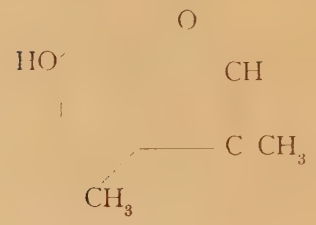
Wie vorauszusehen, geht die Bildung des Cumarons nicht quantitativ vor sich, die Ausbeute an dem Körper ist sogar gering; aus den alkalischen Filtraten lässt sich noch eine bedeutende Menge der m-Oxy-β-Methylcumarilsäure gewinnen.

Das m-Oxy-β-Methylcumaron krystallisiert aus Wasser in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 103°, während Hantzsch [1]) den Fixpunkt 96—97° angiebt.

Das Cumaron besitzt, besonders beim Erwärmen, einen eigentümlichen naphtolähnlichen Geruch. In Alkalien löst es sich mit violetter Fluorescenz, nicht aber in Carbonaten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19. 2929.

4-Oxy-6-Methyl-β-Methylcumaron.



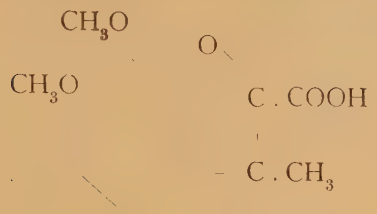
Kocht man β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon mit verdünntem Alkalihydroxyd- oder Carbonat, so erhält man nach kurzer Zeit beim Ansäuern der Lösung oder, falls Carbonat verwendet wurde, direkt beim Erkalten, das Reaktionsprodukt; durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man den Körper rein. Dem niedrigen Schmelzpunkt von 94° und der Unlöslichkeit in Alkalicarbonat nach konnte das Produkt keine Säure sein.

Die starke Kohlensäureentwicklung beim Ansäuern der alkalischen Reaktionsflüssigkeit deuteten darauf hin, dass der Körper durch Kohlensäureabspaltung aus einer intermediär gebildeten Cumarilsäure entstanden war, also ein Cumaron darstellt. Diese Annahme wurde durch die Analyse bestätigt.

Das 4-Oxy-β-Methyl-6-Methylcumaron besitzt einen starken thymolähnlichen Geruch; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Während bei der Einwirkung von Alkalien auf β-Methyl-α-Chlorumbelliferon nur ein Teil der intermediär gebildeten Dioxyzimmtsäure in der Hitze unter Kohlensäureabspaltung in m-Oxy-β-Methylcumaron übergeht, findet dieser Prozess bei der Behandlung von β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon mit Alkalien quantitativ statt, einziges Reaktionsprodukt ist ein Cumaron.

3, 4-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure.



Das β-Methyl-α-Chlordaphnetin ist gegen Alkalien sehr empfindlich; seine verdünnte alkalische Lösung wird unter Einwirkung des Luftsauerstoffs bald dunkel; es erinnert in diesem Verhalten an seinen Stammkörper, das Daphnetin, das in alkalischer Lösung unbeständig ist und sich bei längerem Stehen der Lösung zersetzt.

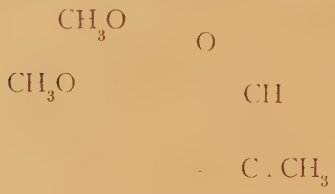
Kocht man die Lösung des β-Methyl-α-Chlordaphnetins mit überschüssigem Alkali, so färbt sie sich nach kurzer Zeit braunrot; bei kurzem Erhitzen kann durch Ansäuern der Lösung noch unverändertes Produkt gewonnen werden, bei längerem Kochen aber findet vollständige Zersetzung statt; man erhält beim Ansäuern nur schmierige Produkte.

Auch bei Anwendung von wenig, etwa drei Molecülen, Natriumhydroxyd, ist kein krystallisierter chlorfreier Körper zu fassen; beim Kochen färbt sich die Lösung ebenfalls dunkel, ein Teil des Ausgangsmaterials fällt aus, in der Lösung befinden sich keine krystallisierende Körper mehr.

Es gelingt also nicht, die vom β-Methyldaphnetin sich ableitende 3, 4-Dioxy-β-Methylcumarilsäure auf diesem Wege zu erhalten, wohl aber ist der Dimethyläther der gesuchten Säure darstellbar.

Der Dimethyläther des β-Methyl-α-Chlordaphnetins, ein in glänzend weissen Nadeln krystallisierender Körper, löst sich in Alkalien beim Erhitzen auf; nach fünf bis zehn Minuten langem Kochen ist die Reaktion beendet, in der Lösung befindet sich das Natronsalz einer 3, 4-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure, welche aus Benzol in stark glänzenden Nadeln krystallisiert.

3,4-Dimethoxy-β-Methylcumaron.



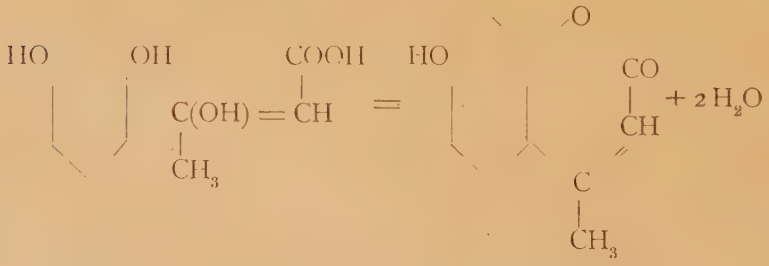
Wie alle Cumarilsäuren, giebt auch die 3, 4-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wenn auch langsam, Kohlensäure ab und geht in das 3, 4-Dimethoxy-β-Methylcumaron über. Dieses stellt ein auch unter 0° nicht erstarrendes farbloses Oel dar von eigentümlichem Geruch; es ist schwerer als Wasser, und ist bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt destillierbar.

III.

Condensation von methylierten Acetessigestern mit Resorcin.

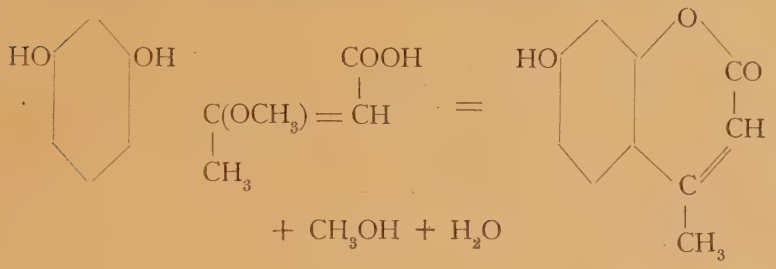
Condensation von β-Methoxy-isocrotonsäureester mit Resorcin.

Bei der Verbindung von Phenolen mit Acetessigestern pflegt man anzunehmen, dass der Acetessigester, der einmal als Keton, dann wieder als β-Methoxycrotonsäure reagiert, in der letzteren Form in Reaktion tritt; auf diese Weise erhielten v. Pechmann und Duisberg [1]) aus Acetessigester und Resorcin das β-Methylumbelliferon:



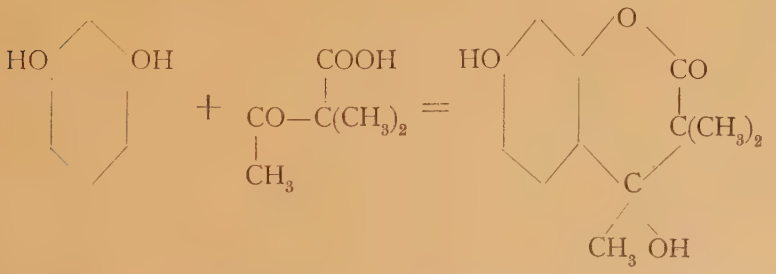
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.

Derselbe Körper entsteht, wenn statt des als Oxycrotonsäure reagierenden Acetessigesters deren Methyläther, die β-Methoxyisocrotonsäure mit Resorcin in Verbindung tritt; die Vereinigung zum Cumarinderivat findet in dem Falle unter Abspaltung je eines Molecüls Methylalkohol und Wasser statt:



Condensation von Dimethylacetessigester und Resorcin.

Acetessigester und monosubstituierte Acetessigester condensieren sich unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu β, bezw. (β, α) substituierten Cumarinen. Disubstituierte Acetessigester mit Phenolen zu verbinden, war schon früher versucht worden, doch ohne Erfolg [1]). Keinesfalls ist die Bildung eines Cumarins zu erwarten, wohl aber die eines Hydrocumarinderivates, z. B.



Wie festgestellt wurde, tritt Condensation zwischen Dimethylacetessigester und Resorcin doch ein, wenn ganz ohne Verdünnungsmittel und daher — wenn concentrierte Schwefel-

[1]) Ber. d. d chem. Ges. 16, 2119.

säure verwendet wird — mit wenig Säure condensiert wird. Gasförmige Salzsäure, in das Gemisch der Komponenten eingeleitet, wirkt gleichfalls condensierend, aber langsamer als Schwefelsäure; alkoholische Chlorzinklösung ist ohne Einwirkung.

Es ist bemerkenswert, dass von Phenolen nur das auch in anderen Fällen am leichtesten reagierende Resorcin sich mit Dimethylacetessigester verbindet, nicht dagegen das einfache Phenol; von Acetessigestern wiederum reagiert nur der Dimethylacetessigester, dessen Substituenten das kleinste Molecularvolumen haben, während bei Acetessigestern mit höher molecularen Substituenten, so beim Diäthyl- und Dibenzylacetessigester, ähnliche Versuche ohne Erfolg waren.

Das Condensationsprodukt selbst.

Das Condensationsprodukt von Dimethylacetessigester und Resorcin ist eine leichte, gelblichweisse, amorphe Masse, die sich in Alkalihydroxyd und Karbonat mit rotvioletter Farbe löst.

Der Körper besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, so dass für seine Reinheit und Einheitlichkeit kein sicherer Anhaltspunkt gewonnen werden konnte.

Es gelang nicht, Analysen zu erhalten, welche auf einen einfachen Vorgang der Condensation deuten. Auch war es nicht möglich, durch die weiter unten beschriebenen Reactionen zu bekannten oder krystallisierenden Substanzen zu gelangen, da bei allen Spaltungen des Körpers seine Componenten erhalten wurden, Resorcin und — aus dem Dimethylacetessigester — Isobuttersäure.

Dass die Ketongruppe bei der Reaction verändert worden ist, erhellt daraus, dass kein Hydrazon erhalten werden konnte. Dass im Molecüle des Condensationsproduktes eine in ihrem Verhalten dem Cumarinring ähnliche geschlossene Seitenkette vorhanden sein muss, wird durch das Verhalten des Dimethyläthers bewiesen, der bei anhaltendem Kochen mit Alkalien in Lösung geht, nach dem Ausfällen durch Säuren aber rasch wieder in die alkaliunlösliche Form übergeht.

Wie sich bei der Methylierung zeigte, enthält der Körper zwei Hydroxylgruppen, ist aber trotz seiner Löslichkeit in Natriumcarbonat keine Säure; bei der Methylierung wurde nämlich die ganze Menge des Körpers in alkaliunlösliche Form verwandelt, und durch Kochen mit verdünntem alkoholischem Kali trat dann keine Verseifung ein.

Verhalten des Condensationsproduktes gegen Alkalien.

Gegen verdünnte Alkalien ist der Körper selbst bei mehrstündigem Kochen beständig; gegen concentriertes Alkali verhält er sich wie das β-Methylumbelliferon, das bei zweistündigem Kochen mit Alkalien quantitativ Resorcin liefert.

Aus der stark alkalischen Lösung erhält man nach zweistündigem Kochen eine geringe Menge eines braunen amorphen Körpers, daneben nur schmierige, nach Isobuttersäure riechende Produkte, denen durch Auskochen mit Benzol eine beträchtliche Menge Resorcin entzogen wird, das durch Schmelzpunkt, Verhalten gegen Eisenchlorid und Bildung eines roten Farbstoffes mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung als solches charakterisiert wurde.

Verhalten des Dimethyläthers gegen Alkali.

Wird der Dimethyläther des amorphen Körpers längere Zeit mit concentriertem alkoholischem Kali gekocht, so ist er zu 75 Prozent in Alkali löslich geworden.

Wird die verdünnte, gekühlte Lösung vorsichtig mit Schwefelsäure versetzt, so fällt ein durchscheinender, gelbbrauner Körper aus, der bei raschem Zusatz von Alkali sich teilweise noch löst, durch wiederholtes Fällen aber wieder vollständig in alkaliunlösliche Form übergeht.

Versuche, durch Einwirkung von überschüssigem Alkali und Jodmethyl unter Druck den im Molecül vorhandenen Ring zu sprengen, und durch Verseifung des dabei zu erwartenden Esters zu einer Säure zu gelangen, verliefen resultatlos.

Verhalten des amorphen Körpers gegen Säuren.

Gegen verdünnte Säuren ist das Condensationsprodukt ziemlich beständig, Spaltung in Isobuttersäure und Resorcin findet nur langsam statt. Sehr rasch entstehen diese Körper bei der Einwirkung concentrierter Schwefelsäure; daneben entsteht ein amorpher, braungelber Körper, der sich in Alkalien mit grüngelber Fluorescenz löst, und, dem Verkohlungsrückstand nach, eine Sulfosäure darstellt.

Bromierung des amorphen Körpers.

In Eisessig gelöst reagiert das Condensationsprodukt mit zwei Molecülen Brom unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff. Versuche, durch Kochen mit alkoholischem Kali zu einem bromfreien Körper zu gelangen, waren nicht von Erfolg begleitet; bei kurzer Einwirkung erhielt man beim Ansäuern einen amorphen halogenhaltigen Körper, bei längerer Einwirkung trat vollständige Zersetzung ein, wie beim Condensationsprodukt selbst.

Kuppelung des amorphen Körpers mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung.

Zweck der Darstellung eines Oxyazofarbstoffes aus dem amorphen Körper war, durch Reduction dieses Farbstoffes in saurer Lösung mit Zinnchlorür eine Amidogruppe in das Molecül einzuführen, und dadurch vielleicht einen Körper zu erhalten, der mit Säuren ein krystallisierendes Salz bildete.

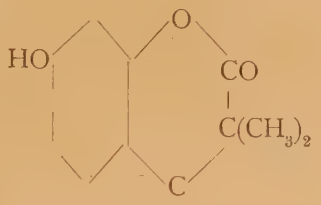
Bei der Reduction des Farbstoffes entsteht in der That ein Körper, der die erwarteten Eigenschaften eines Amidophenols besitzt; er ist aber, wie sein Ausgangsmaterial, amorph, sehr leicht oxydabel, und entsteht gleichsam nur in Nebenreaktion, da auch die anwesende Salzsäure auf den amorphen Körper spaltend einwirkt.

Die Untersuchung des Condensationsproduktes hat leider keine Aufklärung über den Reactionsverlauf bei der Condensation von Dimethylacetessigester und Resorcin gegeben. Die

Spaltung des Körpers in Resorcin und Isobuttersäure durch concentrierte und auch verdünnte Säuren lässt vermuten, dass überhaupt keine neue Kohlenstoffbildung eingetreten ist.

Ueber die Constitution des Körpers können nur Vermutungen aufgestellt werden. Als objektiver Befund sei die procentische Zusammensetzung mitgeteilt; es betrug bei drei Bestimmungen der Kohlenstoffgehalt 68,6 bis 68,75 %, der Wasserstoffgehalt 6,1 %, Zahlen, welche einen einfachen Reactionsvorgang ausschliessen, falls wir Einheitlichkeit der Substanz annehmen.

Möglicherweise besitzt er die oben angegebene Constitutionsformel, welche sein Verhalten den einzelnen Agentien gegenüber befriedigend erklären würde:



CH_3 OH

Das in der Seitenkette befindliche Hydroxyl kann als tertiäre Gruppe saure Eigenschaften besitzen, besonders da es in Nachbarstellung zur negativen Phenylgruppe steht.

Eine andere Möglichkeit wäre die, dass die Reaction ähnlich verläuft, wie bei der Condensation von Aceton und Resorcin.

Causse[1]) erhielt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Resorcin in Aceton ein amorphes Condensationsprodukt von folgender Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + \begin{matrix} HO\,.\,C_6H_4\,.\,OH \\ HO\,.\,C_6H_4\,.\,OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} O\,.\,C_6H_4\,.\,OH \\ O\,.\,C_6H_4\,.\,OH \end{matrix} + H_2O.$$

[1]) Compt. rend. 115, 49—51.

Dieses »Resorcin-Aceton« zeigt gegen Alkalien und Säuren genau das Verhalten des Condensationsproduktes von Dimethylacetessigester und Resorcin gegen diese Agentien.

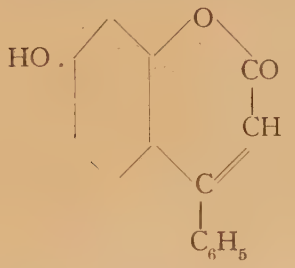
Ob freilich die Ketongruppe des Dimethylacetessigesters und das Resorcin in ähnlicher Weise mit einander reagieren, muss dahingestellt bleiben. Die Bildung eines so beständigen Ringes, wie wir ihn in dem Molecül haben, liesse sich nicht nach bisher bekannten Reactionen formulieren, und besonders das Vorhandensein zweier saurer Gruppen liesse sich nicht ungezwungen erklären.

Experimenteller Teil.

I.

Condensation von acylsubstituierten Acetessigestern mit Resorcin.

β-Phenylumbelliferon.



Diese Verbindung ist schon von Pechmann und Duisberg[1]) dargestellt worden aus Benzoylessigester und Resorcin. Ich erhielt sie aus Benzoylacetessigester und Resorcin.

Der zu den Versuchen verwendete Benzoylacetessigester war nach den Angaben Claisens[2]) dargestellt und besass bei 25 mm Druck den Siedepunkt 168–172°.

Zu der Mischung gleicher Molecüle Ester und Resorcin wird unter Kühlung langsam die fünffache Menge reiner concentrierter Schwefelsäure zugegeben, die braungelbe, nicht fluorescierende Lösung nach zwölf Stunden auf Eis gegossen, und das in gelblichweissen Flocken ausfallende Rohprodukt nach dem Filtrieren und Auswaschen durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt.

[1]) Ber. d. d. chem Ges 16, 2126.
[2]) Ann. d. Chem. 291, 67.

Das β-Phenylumbelliferon ist in allen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in der Wärme etwas leichter löslich in Alkohol und Eisessig. Aus diesen Lösungen krystallisiert es in Form quadratischer Blättchen vom Schmelzpunkt 243 bis 244°.

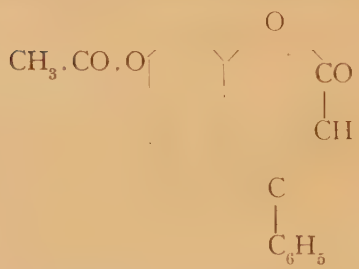
In Alkalien löst sich der Körper mit gelber Farbe, in Alkalicarbonat erst in der Hitze. Aus diesen Lösungen, welche auch in Verdünnung keine Fluorescenz zeigen, wird das β-Phenylumbelliferon durch Kohlensäure gefällt.

1. 0.1467 gr Substanz gaben 0,4058 g CO_2 u. 0.0755 gr H_2O
2. 0.1674 gr „ „ 0.4625 g CO_2 u. 0.0820 gr H_2O.

Für $C_{15}H_{10}O_3 = 238$:

Berechnet: C = 75,63 %, H = 5,55 %
Gefunden: 1. C = 75,44 %, H = 5,72 %
2. C = 75,35 %, H = 5,40 %.

Acetyl-β-Phenylumbelliferon.



2,0 gr β-Phenylumbelliferon werden mit 6 gr Essigsäureanhydrid und 0,5 gr wasserfreiem Natriumacetat 10—15 Minuten gekocht; die bräunliche Lösung wird in Wasser gegossen, das Essigsäureanhydrid durch Schütteln mit Wasser entfernt, und das rohe Acetylprodukt abgesaugt. Das Acetyl-β-Phenylumbelliferon ist sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, und in heissem Alkohol; aus letzterer Lösung krystallisiert bildet es eine weisse, filzige Masse vom Schmelzpunkt 121°.

Durch Alkalien wird es leicht zu β-Phenylumbelliferon verseift.

1. 0,2005 gr Substanz gaben 0,5352 gr CO_2 u. 0.0816 gr H_2O
2. 0.1402 gr „ „ 0,3740 gr CO_2 u. 0.0591 gr H_2O.

Für $C_{17}H_{12}O_4 = 280$:

Berechnet: C = 72,85 %, H = 4,3 %
Gefunden: 1. C = 72,75 %, H = 4,52 %
2. C = 72,76 %, H = 4,72 %.

Moleculargewichtsbestimmung des Acetylderivates nach Beckmann mittels Siedepunktserhöhung von Chloroform:

		t^0
Lösungsmittel:	21,000 gr	2.398
Substanz:	I. 0.1244 gr	2.478
	II. 0.1276 gr	2.565.

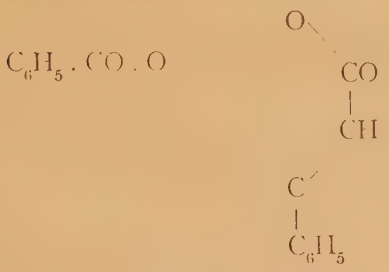
Hieraus berechnet sich das Moleculargewicht

aus I: M = 271
„ I + II: M = 255

und theoretisch für

$C_{17}H_{12}O_4$: M = 280

Benzoyl-β-Phenylumbelliferon.



Das Benzoylderivat wird erhalten durch Schütteln einer stark alkalischen Lösung des β-Phenylumbelliferons mit Benzoylchlorid, bis sich die Ausscheidung nicht mehr vermehrt, und Absaugen des Körpers.

Sehr leicht löslich in Chloroform, heissem Benzol; schwer löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln.

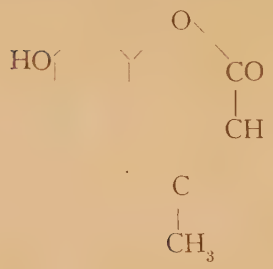
Aus Alkohol krystallisiert es in mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 136°:

1. 0,1123 gr Substanz gaben 0 . 3170 gr CO_2 u. 0,0446 gr H_2O
2. 0,1295 gr „ „ 0 . 3649 gr CO_2 u. 0,0487 gr H_2O.

Für $C_{22}H_{14}O_4 = 342$:

Berechnet: C = 77,19 %, H = 4,09 %
Gefunden: 1. C = 76,98 %, H = 4,41 %
2. C = 76,84 %, H = 4,20 %.

β-Methylumbelliferon.



1,1 gr Resorcin (1 Molecül) werden in 1,6 gr (= 1 Mol.) mit wenig absolutem Aether verdünntem Acetylacetessigester gelöst, und diese Mischung unter fortwährendem Kühlen und Rühren in 20 gr reine concentrierte Schwefelsäure eingetragen; nach zwölf Stunden wird auf Eis gegossen, das in weissen Flocken sich abscheidende Rohprodukt nach dem Absaugen und Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper stellt stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 185° dar. In seinem Verhalten gleicht er vollständig dem von v. Pechmann und Duisberg[1]) aus Acetessigester und Resorcin dargestellten Produkt.

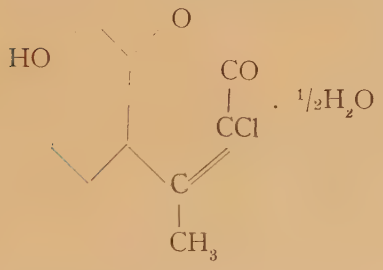
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.

Seine alkalischen Lösungen fluorescieren blauviolett, desgleichen die Lösung in concentrierter Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

II.

Condensation von Phenolen mit α-Chloracetessigester.

β-Methyl-α-Chlorumbelliferon.



14 gr Resorcin werden unter Erwärmen in 20 gr frisch destilliertem α-Chloracetessigester (Siedepunkt 193°) gelöst, die Mischung stark abgekühlt und allmählich mit 200 gr reiner concentrierter Schwefelsäure unter Umrühren versetzt; im Uebrigen wird das Condensationsprodukt aus der schwefelsauren Lösung nach dem Seite 27 erwähnten Verfahren isoliert.

Die Condensation geht nie ganz glatt vor sich; sowohl bei längerem Stehenlassen des Condensationsgemisches, als auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Resorcin enthält das Rohprodukt unveränderten Ester. Ausbeute an einmal krystallisiertem Produkt 65% der Ausgangsmaterialien (berechnet 75%). Verluste entstehen dadurch, dass auch bei sorgfältigster Kühlung ein Teil des Cloracetessigesters sich unter Salzsäuregasentwicklung zersetzt.

Chloracetessigester reagiert mit Resorcin auch ohne Anwendung eines wasserentziehenden Mittels, wenn das Gemisch auf höhere Temperatur erhitzt wird; die Reaction geht unter

starker Chlorwasserstoffentwicklung vor sich; es gelang jedoch nicht, aus dem Reactionsprodukt einen krystallisierenden Körper zu gewinnen.

Das β-Methyl-α-Chlorumbelliferon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, wetzsteinähnlichen Krystallen; von einer gelben Verunreinigung ist es nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle zu befreien.

In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte kaum löslich, leichter in heissem Alkohol, Aceton oder Eisessig.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, enthält es ein halbes Molecül Krystallwasser, und besitzt den Schmelzpunkt 236°.

In Alkalien, auch kohlensauren, löst sich das β-Methyl-α-Chlorumbelliferon mit gelber Farbe und grünblauer Fluorescenz; aus seinen alkalischen Lösungen wird es durch Kohlensäure ausgefällt.

Krystallwasserbestimmung: Beim Erhitzen auf 105—110° bis zur Gewichtsconstanz verloren:

1. 0,3235 gr lufttrockene Substanz 0,0153 gr H_2O
   0,3180 gr „ „ 0,0150 gr H_2O.

Für $C_{10}H_7ClO_3 . {}^1/_2 H_2O$:

Berechnet: 4,20% H_2O
Gefunden: 1. 4,73% H_2O
2. 4,71% H_2O.

Für die Analyse und Chlorbestimmung wurde bei 110° getrocknete wasserfreie Substanz verwendet.

1. 0,1650 gr Substanz gaben 0,3440 CO_2 u. 0,0505 H_2O
2. 0,1418 gr „ „ 0,2960 CO_2 u. 0,0455 H_2O.

Für $C_{10}H_7ClO_3 = 210$:

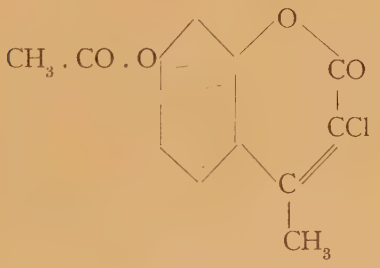
Berechnet: C = 57,03%, H = 3,32%
Gefunden: 1. C = 56,85%, H = 3,36%
2. C = 56,92%, H = 3,56%.

1. 0,1386 gr Substanz gaben 0 . 0934 AgCl
2. 0,1521 gr „ „ 0 . 1021 AgCl.

Für $C_{10}H_7ClO_3 = 210$:

Berechnet: Cl = 16,82 %
Gefunden: 1. Cl = 16,66 %
2. Cl = 16,50 %.

Acetyl-β-Methyl-α-Chlorumbelliferon.



Die Acetylverbindung des β-Methyl-α-Chlorumbelliferons erhält man nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen des β-Methyl-α-Chlorumbelliferons mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat, Zersetzen des überschüssigen Anhydrids durch Wasser und Absaugen des Rohproduktes.

Aus Alkohol krystallisiert die Acetylverbindung in mikroskopisch kleinen, federartigen Krystallen vom Schmelzpunkt 162,5—163 °.

In Benzol und Chloroform leicht löslich, desgleichen in heissem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin.

1. 0 . 1243 gr Substanz gaben 0,2597 gr CO_2 u. 0,0403 gr H_2O
2. 0 . 1347 gr „ „ 0,2807 gr CO_2 u. 0,0451 gr H_2O.

Für $C_{12}H_9ClO_4 = 250$:

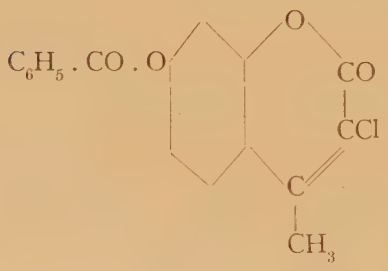
Berechnet: C = 57,14 %, H = 3,57 %
Gefunden: 1. C 57,01 %, H = 3,60 %
2. C 56,85 %, H 3,72 %.

0,2120 gr Substanz gaben 0,1198 AgCl.

Für $C_{12}H_9ClO_4$:

Berechnet: Cl = 14,05 %
Gefunden: Cl = 13,98 %.

Benzoyl-β-Methyl-α-Chlorumbelliferon.



Das nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylderivat des β-Methyl-α-Chorumbelliferon krystallisiert aus Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 164°.

In Chloroform und Essigäther leicht löslich, in den übrigen Lösungsmitteln in der Kälte kaum, in der Hitze schwer löslich.

1. 0,1025 gr Substanz gaben 0,2535 gr CO_2 u. 0,0342 gr H_2O
2. 0,1428 gr „ „ 0,3397 gr CO_2 u. 0.0463 gr H_2O.

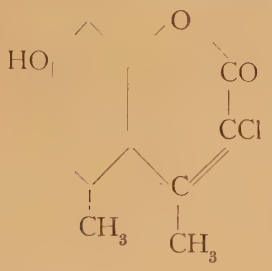
Für $C_{17}H_{11}ClO_4$ = 314:

Berechnet: C = 64,96 %, H = 3,50 %
Gefunden: 1. C = 64,82 %, H = 3,71 %
2. C = 64,88 %, H = 3,50 %.

0,1773 gr Substanz gaben 0,0791 gr AgCl.

Berechnet: Cl = 11,28 %
Gefunden: Cl = 11,04 %.

β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon.



Die Condensation von α-Chloracetessigester und Orcin wird nach dem bei der Darstellung von β-Methyl-α-Chlorumbelliferon beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die Ausbeute aus 8 gr Ester und 6 gr Orcin, 6 gr des Körpers (einmal umkrystallisiert), beträgt 45 % (theor. 77 % des Gemisches).

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, leichter löslich in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig.

Der Körper schmilzt bei 297°; er löst sich in Alkalihydroxyd- und Carbonat mit gelber Farbe; beim Abkühlen einer concentrierten Lösung krystallisiert das Natronsalz aus.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Kaliumbichromatlösung eine Farbreaction.

1. 0,1675 gr Substanz gaben 0,3618 gr CO_2 u. 0,0663 gr H_2O
2. 0,1323 gr „ „ 0,2853 gr CO_2 u. 0,0520 gr H_2O.

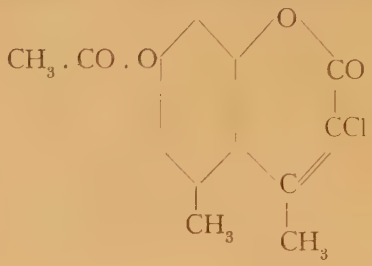
Für $C_{11}H_9O_3Cl = 224$:

Berechnet: C = 58,92 %, H = 4,01 %
Gefunden: 1. C = 58,90 %, H = 4,40 %
2. C = 58,73 %, H = 4,35 %.

0,1731 gr Substanz gaben 0,1094 AgCl.

Berechnet: Cl = 15,80 %
Gefunden: Cl = 15,7 %.

Acetyl-β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon.



Das nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellte Acetylderivat des β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferons krystallisiert aus Alkohol in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 163°.

In kaltem Alkohol, Aether und Ligroin schwer löslich, sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig. Durch alkoholisches Kali tritt rasch Verseifung ein.

1. 0,1115 gr Substanz gaben 0,2380 gr CO_2, 0,0418 gr H_2O
2. 0,1538 gr „ „ 0,3313 gr CO_2, 0,0550 gr H_2O.

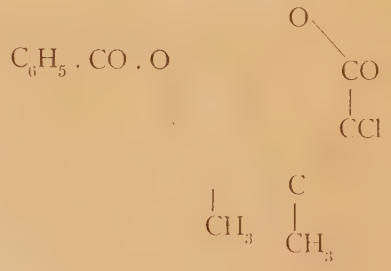
Für $C_{13}H_{11}O_4Cl = 266$:

Berechnet: C = 58,35%, H = 4,12%
Gefunden: 1. C = 58,20%, H = 4,14%
2. C = 58,10%, H = 3,90%.

0,2586 gr Substanz gaben 0,1365 gr AgCl.

Berechnet: Cl = 13,32%
Gefunden: Cl = 13,17%.

Benzoyl-β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon.



2 gr β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon werden in überschüssigem Alkali gelöst, und die Lösung nach tropfenweisem Zusatz von Benzoylchlorid unter Kühlung durch Eisstückchen geschüttelt, solange sich noch die Ausscheidung an Benzoylderivat vermehrt, und dann abgesaugt und ausgewaschen.

Aus Alkohol umkrystallisiert stellt die Benzoylverbindung kleine flache Nadeln vom Schmelzpunkt 198° dar.

In Aether, Alkohol und Ligroin schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester und heissem Eisessig.

1. 0,1220 gr Substanz gaben 0,2922 gr CO_2 u. 0,0483 gr H_2O
2. 0,1347 gr „ „ 0,3239 gr CO_2 u. 0,0542 gr H_2O.

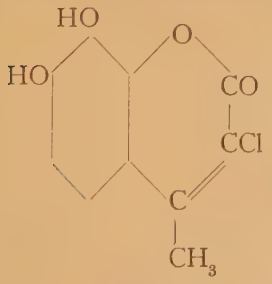
Für $C_{18}H_{13}O_4Cl = 328$:

Berechnet: C = 65,54%, H = 4,3%
Gefunden: 1. C = 65,32%, H = 4,40%
2. C = 65,50%, H = 4,47%.

0.1932 gr Substanz gaben 0,0840 AgCl.

Berechnet: Cl = 10,80%
Gefunden: Cl = 10,82%.

β-Methyl-α-Chlordaphnetin.



Die Condensation von α-Chloracetessigester und Pyrogallol erfolgt in derselben Weise wie bei der Darstellung von β-Methyl-α-Chlorumbelliferon, indem man in das durch wenig

absoluten Aether verflüssigte Gemisch der Componenten langsam und unter starker Kühlung die sechsfache Menge reiner concentrierter Schwefelsäure einrührt. Der Zusatz der Schwefelsäure hat besonders anfangs sehr vorsichtig zu geschehen, da die Reaction unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht und die Temperatur von 0° am besten nicht überschritten werden soll.

Das durch Aufgiessen der braunroten Condensationsflüssigkeit auf Eis ausgeschiedene Rohprodukt enthält immer noch unzersetzten Ester, der durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol auf dem Filter entfernt werden kann.

Bei Anwendung gleicher Molecüle Ester und Pyrogallol war die Ausbeute gering, verdoppelte sich aber bei Condensation von einem Molecül Ester mit zwei Molecülen des Phenols. Ausbeute aus 14 gr Ester und 16 gr (= 2 Molecülen) Pyrogallol 10 gr krystallisierten Produktes = ca. 80% der Theorie (auf das Gemisch berechnet).

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert bildet das β-Methyl-α-Chlordaphnetin feine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 270°; aus der concentrierten alkoholischen Lösung erhält man es bei langsamer Krystallisation in prismatischen Nadeln von ausserordentlichem Lichtbrechungsvermögen.

In Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin schwer oder kaum löslich; in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich schwer löslich, leichter in der Hitze.

1. 0,1903 gr Substanz gaben 0,3695 gr CO_2 u. 0,0553 gr H_2O
2. 0,1758 gr „ „ 0,3405 gr CO_2 u. 0,0535 gr H_2O.

Für $C_{10}H_7O_4Cl = 226$:

Berechnet: C = 53,09%, H = 3,09%
Gefuuden: 1. C = 52,95%, H = 3,23%
2. C = 52,85%, H = 3,34%.

In Alkalihydroxyden und Carbonaten löst sich das β-Methyl-α-Chlordaphnetin mit intensiver Färbung.

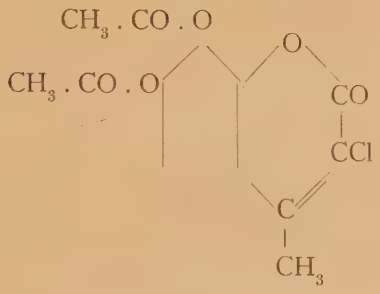
Der Anzahl der Hydroxylgruppen entsprechend vermag es zwei Reihen von Salzen zu bilden; versetzt man eine Auf-

schwemmung des Körpers in viel Wasser mit einem Molecül Natronhydrat oder kohlensaurem Natron, so erhält man eine intensiv gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz des geringsten Ueberschusses von Alkali sofort in Braunrot umschlägt. Diese Färbung bewirken nur fixe Alkalien, dagegen nicht Ammoniak.

Das Ammonsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus der heissen Lösung krystallisiert es in feinen gelben Nadeln.

Setzt man zu einer Aufschwemmung von β-Methyl-α-Chlordaphnetin in wenig Wasser tropfenweise Natronhydrat zu, so findet zuerst unter Braunrotfärbung Lösung statt, bei Zusatz eines Ueberschusses von Alkali gesteht das Ganze zu einer carmoisinroten Masse von Natronsalz.

Diacetyl-β-Methyl-α-Chlordaphnetin.



1,5 gr β-Methyl-α-Chlordaphnetin werden mit 5 gr Essigsäureanhydrid und 0,25 gr geschmolzenem Natriumacetat eine Viertelstunde lang gekocht, die Lösung in Wasser gegossen, und das ausgeschiedene Acetylderivat durch Krystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Aus Eisessig oder Alkohol erhält man die Verbindung in Form prismatischer Krystalle vom Schmelzpunkt 199°.

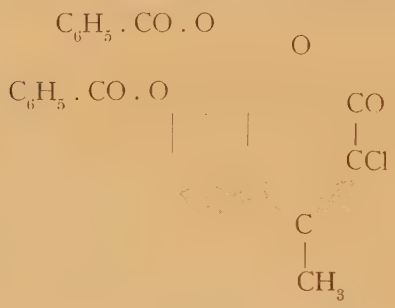
1. 0,1267 gr Substanz gaben 0,2500 gr CO_2 u. 0,0503 gr H_2O
2. 0,1810 gr „ „ 0,3575 gr CO_2 u. 0,0627 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{11}O_6Cl$ = 310:

Berechnet: C = 54,10%, H = 3,81%
Gefunden: 1. C = 53,91%, H = 4,41%
2. C = 53,86%, H = 3,84%.

0,2781 gr Substanz gaben 0,1250 AgCl.
Berechnet: Cl = 11,43%
Gefunden: Cl = 11,21 %.

Dibenzoyl-β-Methyl-α-Chlordaphnetin.



Die Lösung von 3 gr β-Methyl-α-Chlordaphnetin in überschüssigem Natriumcarbonat wurde solange unter Kühlung tropfenweise mit Benzoylchlorid versetzt und darauf geschüttelt, als noch Vermehrung der Ausscheidung von Benzoylderivat stattfindet; nach dem Absaugen und Auswaschen erhält man die Verbindung analysenrein in Form kleiner weisser glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 186,5° durch einmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol.

In Chloroform, Benzol und Essigäther leicht löslich, schwer löslich in Eisessig und Aceton, kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in heissem.

1. 0,1187 gr Substanz gaben 0,2890 gr CO_2 u. 0,0329 gr H_2O
2. 0,1222 gr „ „ 0,2977 gr CO_2 u. 0,0355 gr H_2O.

Für $C_{14}H_{15}O_6Cl$ = 424:

Berechnet: C = 66,35%, H = 3,43%
Gefunden: 1. C = 66,39%, H = 3,24%
2. C = 66,24%, H = 3,50%.

0,2705 gr Substanz gaben 0,0871 gr AgCl.

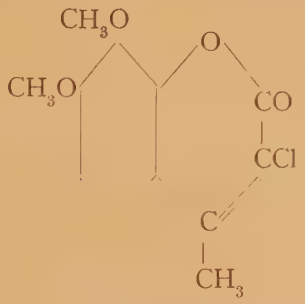
Berechnet: Cl = 8,17 %

Gefunden: Cl = 7,97 %.

Das Dibenzoylderivat ist — wie auch die Diacetylverbindung — äusserst leicht verseifbar.

Wird die Benzoylverbindung in Alkohol suspendiert und unter Kühlung Ammoniakgas eingeleitet, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach kurzer Zeit das Ammoniumsalz des β-Methyl-α-Chlordaphnetins in langen gelben Nadeln krystallisiert. Dass wirklich Verseifung eingetreten ist, beweist der Umstand, dass beim Ansäuren des alkoholischen Filtrates der charakteristische Geruch des Benzoesäureäthylesters auftritt.

Dimethoxy-β-Methyl-α-Chlordaphnetin.



Da das β-Methyl-α-Chlordaphnetin gegen Alkali sehr empfindlich ist, wie später des Näheren ausgeführt wird, darf die Einführung der beiden Methylgruppen nicht auf einmal vorgenommen werden, sondern muss nacheinander geschehen. Bei einem Versuche, bei dem von Anfang an die ganze auf zwei Hydroxylgruppen berechnete Menge Natriummethylat zugesetzt worden war, war die Ausbeute an alkaliunlöslichem Dimethyläther verschwindend klein ausgefallen.

Die Ausführung der Methylierung nimmt man in der Weise vor, dass zu der erkalteten methylalkoholischen Lösung

des β-Methyl-α-Chlordaphnetins (6,78 gr = $\frac{3}{100}$ Molecül) die Auflösung von einem Atom Natrium (= 0,69 gr) in Methylalkohol und einen Ueberschuss von Jodmethyl zusetzt, und zum schwachen Sieden erhitzt. Der Zusatz des zweiten Atoms Natrium darf nicht zu früh, nach vier bis sechs Stunden, geschehen. Das Ende der Umsetzung erkennt man daran, dass die vorher braunrote Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Beim langsamen Erkalten krystallisiert der Dimethyläther in langen feinen glänzendweissen Nadeln aus vom Schmelzpunkt 177°.

Er ist in den organischen Lösungsmitteln auch in der Hitze ziemlich schwer löslich.

1. 0,1510 gr Substanz gaben 0,3126 gr CO_2 u. 0,0585 gr H_2O
2. 0,2012 gr „ „ 0,4180 gr CO_2 u. 0,0765 gr H_2O.

Für $C_{12}H_{11}O_4Cl$ = 254:

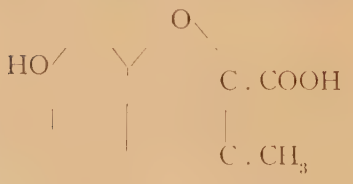
Berechnet: C = 56,88%, H = 4,32%
Gefunden: 1. C = 56,75%, H = 4,30%
2. C = 56,66%, H = 4,20%.

0,1900 gr Substanz gaben 0,1066 AgCl.

Berechnet: Cl = 13,55%
Gefunden: Cl = 13,80%.

Einwirkung von Alkalien auf die α-Chlorcumarine.

m-Oxy-β-Methylcumarilsäure.



5 gr des β-Methyl-α-Chlorcumarins werden in überschüssiger Natronlauge — mindestens vier Molecüle — gelöst, und

die Lösung kurze Zeit gekocht. Die Abspaltung des Chlors geht sehr rasch vor sich. Aeusserlich erkennt man das Ende der Reaction daran, dass die Farbe der Lösung von Gelb in Rosa übergeht. Durch Ansäuern der erkalteten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die gebildete Cumarilsäure in rötlich gefärbten Flocken. Von den anhaftenden Verunreinigungen befreit man die Säure dadurch, dass man ihre Lösung in Soda durch verdünnte Schwefelsäure fractioniert fällt; dabei scheiden sich zuerst die Verunreinigungen ab, die sich durch kräftiges Schütteln zu einem braunen Harz vereinigen lassen; nach dem Filtrieren fällt beim Ansäuern die Cumarilsäure in weissen Flocken aus. Durch Umkrystallisieren aus ganz verdünntem Alkohol ging der Schmelzpunkt nicht höher als bis 216°; auch ergaben die Analysenwerte immer circa 1% Kohlenstoff zu wenig.

Durch Umkrystallisieren aus Essigester und darauf aus Wasser, erhielt die Säure den richtigen Schmelzpunkt von 226°.

Die Säure besitzt die von Hantzsch angegebenen Eigenschaften.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure; kaum löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

Aus Wasser krystallisiert enthält die Säure ein halbes Molecül Krystallwasser, das bei längerem Erhitzen auf 105° entweicht:

0,1521 gr Substanz verloren 0,0071 gr H_2O.

Für $C_{10}H_8O_4 . {}^1/_2 H_2O$:

Berechnet: Kryst. Wasser = 4,47%

Gefunden: Kryst. Wasser = 4,66%.

1. 0,1125 gr Substanz gaben 0,2630 gr CO_2 u. 0,0445 gr H_2O
2. 0,1417 gr „ „ 0,3242 gr CO_2 u. 0,0450 gr H_2O.

Für $C_{10}H_8O_4$ = 192:

Berechnet: C = 62,50%, H = 4,16%

Gefunden: 1. C = 62,26%, H = 4,30%

2. C 62,39%, H 4,35%.

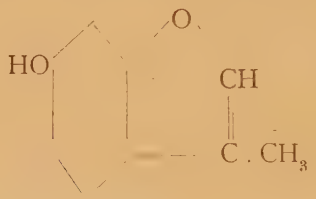
Die Lösung der Säure in Alkalien fluoresciert bläulich.

Eisenchloridlösung ruft in einer alkoholischen Lösung der Säure eine dunkelrote Farbreaction hervor.

Beim Erwärmen der Säure mit concentrierter Schwefelsäure entsteht eine indigoblaue Lösung, desgleichen beim Erhitzen mit Salzsäure, aber erst nach längerem Kochen.

Beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt giebt die Säure leicht ihre Kohlensäure ab und geht über in das

m-Oxy-β-Methylcumaron,



das auf diese Weise am einfachsten gewonnen werden kann.

Bildung dieses Cumarons findet aber auch statt bei der Einwirkung von Alkalien auf das β-Methyl-α-Chlorumbelliferon; hiebei treten aber Unterschiede auf im Verhalten des gechlorten Cumarinderivates den einzelnen Alkalien gegenüber.

Ueberschüssiges Natronhydrat führt — wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben — vom β-Methyl-α-Chlorumbelliferon nur zu einem Körper, der m-Oxy-β-Methylcumarilsäure.

Bei Einwirkung von weniger als vier Molecülen Natronhydrat findet nach kurzem Kochen der Lösung Ausscheidung eines öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Körpers statt; derselbe entsteht auch, wenn man überschüssiges Natriumcarbonat oder Ammoniak auf das gechlorte Cumarin einwirken lässt, oder endlich, wenn man letzteres mit wenig Ammoniak zwei bis drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 110—120° erhitzt.

Das auf trockenem und das auf nassem Weg erhaltene m-Oxy-β-Methylcumaron sind nach ein- bis zweimaligem

Krystallisieren rein; die glänzend weissen feinen Nadeln besitzen den Schmelzpunkt 103°.

1. 0,1095 gr Substanz gaben 0,2920 gr CO_2 u. 0,0442 gr H_2O
2. 0,1130 gr „ „ 0,3010 gr CO_2 u. 0,0595 gr H_2O.

Für $C_9H_8O_2$ = 148:

Berechnet: C = 72,95%, H = 5,42%
Gefunden: 1. C = 72,72%, H = 5,84%
2. C = 72,78%, H = 5,80%.

Das m-Oxy-β-Methylcumaron ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

Die alkalischen Lösungen besitzen blauviolette Fluorescenz; in Carbonat ist der Körper unlöslich.

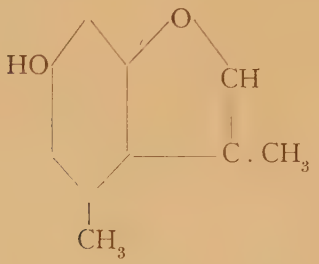
Mit Wasserdämpfen ist das Cumaron etwas flüchtig; hiebei tritt der ihm eigene naphtolähnliche Geruch besonders hervor.

Entgegen den Angaben von Hantzsch, der ein unreines Produkt von erheblich niedrigerem Schmelzpunkt 96—97° in Händen hatte, ist das m-Oxy-β-Methylcumaron an der Luft beständig; die von Hantzsch beobachtete Grünfärbung beim Liegenlassen an der Luft rührte von Verunreinigungen her.

In concentrierter Schwefelsäure löst sich das Cumaron, wie die ihm entsprechende Cumarilsäure, mit tiefblauer Farbe; die alkoholische Lösung dagegen gibt, zum Unterschied von der Cumarilsäure, mit Eisenchloridlösung keine Farbreaction.

Zum Schluss sei bemerkt, dass die Bildung des m-Oxy-β-Methylcumarons auf nassem Wege nicht quantitativ verläuft; in allen Fällen lässt sich aus den Filtraten des abgeschiedenen Cumarons durch Ansäuern eine beträchtliche Menge Cumarilsäure gewinnen.

3-Oxy-5-Methyl-β-Methylcumaron.



Das β-Methyl-α-Chlor-6-Methylcumaron wird mit überschüssigem Natriumhydroxyd gekocht; nach kurzer Zeit ist die rein gelbe Farbe der Lösung verschwunden; die rötlichbraun gefärbte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei starke Kohlensäureentwicklung eintritt, das ausfallende Produkt durch gelindes Erwärmen und kräftiges Schütteln zu grösseren Flocken vereinigt, und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Statt Natronlauge kann auch Natriumcarbonatlösung verwendet werden, in welchem Falle bei einiger Concentration das in Carbonat unlösliche Cumaron beim Erkalten in Form kleiner glänzender Blättchen ausfällt.

Aus Wasser krystallisiert es, wenn die Lösung nicht zu concentriert ist, in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 94°; aus zu concentrierter Lösung scheiden sich beim Abkühlen kleine Oeltropfen ab, die bald krystallinisch erstarren.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Aus seinen alkalischen Lösungen, die keine Fluorescenz besitzen, wird es durch Kohlensäure ausgefällt.

Die Lösung in concentrierter Schwefelsäure ist tiefblau; die alkoholische Lösung giebt weder mit Eisenchlorid- noch mit Kaliumbichromatlösung eine Farbreaction.

1. 0,1750 gr Substanz gaben 0,4630 gr CO_2 u. 0,1040 gr H_2O
2. 0,1133 gr „ „ 0,3006 gr CO_2 u. 0,0647 gr H_2O.

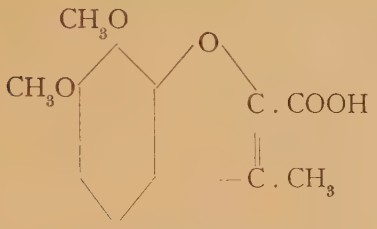
Für $C_{10}H_{10}O_2 = 162$:

Berechnet: C = 72,22%, H = 6,15%

Gefunden: 1. C = 72,17%, H = 6,50%

2. C = 72,35%, H = 6,34%.

2,3-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure.



Das β-Methyl-α-Chlordaphnetin ist, der Orthostellung der beiden Hydroxylgruppen entsprechend, in alkalischer Lösung nicht beständig. Eine verdünnte alkalische Lösung färbt sich unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs ziemlich rasch dunkel. Wird die neutrale Salzlösung gekocht, so tritt keine Reaction ein; beim Ansäuern erhält man das unveränderte β-Methyl-α-Chlordaphnetin wieder.

Bei Anwendung überschüssigen Alkalis kann bei kurzer Einwirkung durch Ansäuern noch unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, bei längerem Kochen aber tritt vollständige Zersetzung ein; aus den beim Ansäuern erhaltenen schmierigen Produkten können auf keine Weise krystallinische Körper isoliert werden; die erwartete Bildung einer 2, 3-Dioxy-β-Methylcumarilsäure findet nicht statt.

Anders verhält sich das Dimethoxy-β-Methyl-α-Chlordaphnetin; dieses liefert bei der Einwirkung von Alkalien quantitativ die entsprechende Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure.

3 gr Dimethoxy-β-Methyl-α-Chlordaphnetin werden mit wenig Alkohol befeuchtet, und dann mit concentrierter Natronlauge übergossen; beim Erwärmen geht der Dimethyläther allmählich in Lösung. Es wird solange gekocht, bis eine Probe

nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure sich in Natriumcarbonat klar löst; dieser Punkt ist nach einer Viertelstunde erreicht. Wird das verdampfende Wasser nicht ersetzt, so scheidet sich aus der Flüssigkeit eine concentrierte Lösung des Natronsalzes der Säure in Form öliger Tropfen ab; bei weiterem Erhitzen wird diese Ausscheidung fest.

Durch Ansäuern der mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung erhält man die 2,3-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure als weisse, flockige Masse, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure gereinigt werden kann.

Leicht löslich in Aceton, Essigäther und Chloroform. Krystallisiert aus verdünntem Eisessig in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 186,5°; aus Benzol umkrystallisiert bildet die Säure glänzende, farblose Blättchen, die, benzolhaltig, an der Luft bald undurchsichtig werden, aber erst bei 100° benzolfrei sind.

Das Natriumsalz der Säure ist in ganz concentrierter Natronlauge unlöslich; in concentrierter Schwefelsäure löst sich die Säure mit grüner Farbe.

Die Säure ist im Vacuum fast unzersetzt destillierbar; die Kohlensäureabspaltung geht bei ihrer Schmelztemperatur auch nur langsam vor sich.

1. 0,1357 gr Substanz gaben 0,3032 gr CO_2 u. 0,0653 gr H_2O
2. 0,1064 gr „ „ 0,2380 gr CO_2 u. 0,0505 gr H_2O.

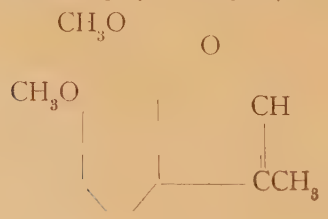
Für $C_{12}H_{12}O_5 = 235$:

Berechnet: C = 61,02%, H = 5,08%

Gefunden: 1. C = 60,92%, H = 5,18%

2. C = 60,87%, H = 5,27%.

2,3-Dimethoxy-β-Methylcumaron.



Die 2,3-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure, welche ihre Kohlensäure beim Erhitzen nur schwer abgiebt, wird, am besten im Metallbade, eine halbe bis dreiviertel Stunden lang 60—80° über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Das entstehende braune Oel wird mit Aether aufgenommen, zur Entfernung etwaiger Spuren unzersetzter Säure mehrere Male mit Sodalösung geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen; die ätherische Lösung wird über Aetzkali getrocknet, nach dem Filtrieren der Aether abdestilliert, und das Oel fractioniert.

Das Dimethoxy-β-Methylcumaron bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von schwachem Geruch; es siedet unzersetzt bei gewöhnlichem Luftdruck von 272—274°, bei 25 mm Druck von 141—143°.

Mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischt es sich in allen Verhältnissen. Sein spezifisches Gewicht ist grösser als das des Wassers.

In concentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbroter Farbe.

Die Dämpfe des Cumarons brennen mit leuchtender stark russender Flamme.

1. 0,1498 gr Substanz gaben 0,3770 gr CO_2 u. 0,0857 gr H_2O
2. 0,2040 gr „ „ 0,5130 gr CO_2 u. 0,1166 gr H_2O.

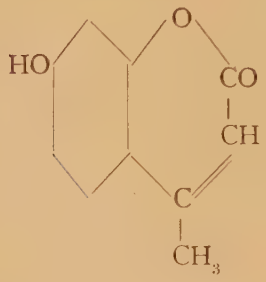
Für $C_{11}H_{12}O_3$ = 192:

Berechnet: C = 68,75°, H = 6,10%
Gefunden: 1. C = 68,64%, H = 6,36%
2. C 68,60%, H 6,35%.

III.

Condensation von Resorcin mit methylierten Acetessigestern.

β-Methylumbelliferon.



Der β-Methoxyisocrotonsäureester war nach den Angaben von Encke[1]) aus β-Chlorisocrotonsäureäthylester und Natriummethylat dargestellt worden.

Die mit wenig absolutem Aether verdünnte Lösung von Resorcin in dem Ester (je 2 gr) wurde unter Kühlung in 20 gr concentrierte reine Schwefelsäure gegossen, nach zwölf Stunden die rotgelbe Lösung in Eiswasser eingetropft und das gelblichweisse körnige Condensationsprodukt nach dem Absaugen und Auswaschen aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper ist identisch mit dem von v. Pechmann und Duisberg[2]) durch Condensation von Acetessigester und Resorcin dargestellten β-Methylumbelliferon.

Krystallisiert aus Wasser in stark lichtbrechenden Nadeln von Schmelzpunkt 185°; die Lösungen in Alkalien und concentrierter Schwefelsäure fluorescieren blau mit einem Stich ins Rote. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbreaction.

---

[1]) Ann. d. Chem. 256, 209.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.

Condensation von Resorcin mit Dimethylacetessigester.

Die Condensation von Resorcin mit Dimethylacetessigester kann auf zwei Arten herbeigeführt werden, nämlich mittels concentrierter Schwefelsäure oder mittels gasförmiger Salzsäure. Zu beobachten ist, dass Condensation nur bei Abwesenheit eines jeglichen Verdünnungsmittels eintritt; alkoholische Chlorzinklösung bewirkt also keine Condensation, ebensowenig Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der zwei Componenten in Eisessig.

Wird als wasserentziehendes Mittel concentrierte Schwefelsäure verwendet, so darf aus eben erwähntem Grunde nur wenig Säure genommen werden; bei Anwendung der für die Condensation von Phenolen mit Acetessigestern gewöhnlich verwendeten fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge Säure gelingt die Reaction nicht.

In die Mischung von 8 gr Ester und 5 gr Resorcin werden langsam und unter starker Kühlung 5 ccm reine concentrierte Schwefelsäure eingetragen, und die zähflüssige Masse bis zur Weiterverarbeitung an einem kühlen Ort aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 35% der Mischung statt 77% (berechnet auf Ester + Resorcin — Wasser — Alkohol).

Soll mittels trockenen Chlorwasserstoffs condensiert werden, so wird eine Lösung von 3 gr Resorcin in 5 gr Ester unter Kühlung durch Eis mit dem Gas gesättigt; die Menge des gelösten Chlorwasserstoffs beträgt 1,2—1,4 gr.

Die Condensation erfolgt langsamer als mit Schwefelsäure; nach 36 Stunden beträgt die Ausbeute 1,2 gr, nach vier Tagen 2,5 gr und hat damit ihr Maximum erreicht.

Von grossem Einfluss auf die Ausbeute ist die Temperatur; wird die mit Chlorwasserstoff gesättigte Mischung an einem kalten Orte aufbewahrt, so bildet sie eine sehr schwer flüssige klare rotgelbe Masse, und liefert dann gute Ausbeute. War die Temperatur während des Condensationsvorganges zu hoch, so bleibt die Mischung dünnflüssig und liefert nur wenig des erwarteten Körpers.

Aus der zähen, schwefel- oder salzsauren Masse wird das Condensationsprodukt am einfachsten isoliert, indem man sie in kaltes Alkali einträgt, die alkalische Lösung durch Filtrieren und Ausäthern von schmierigen Produkten befreit, und aus der durch Erwärmen von Aether befreiten Lösung das Produkt als eine gelblichweisse feine flockige Masse ausfällt, die man durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad und wiederholtes Schütteln in eine körnige, leicht filtrierbare Form bringen kann.

Das Condensationsprodukt selbst.

Aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlensäure, dann aus seiner Lösung in Eisessig durch Wasser ausgefällt, stellt das Condensationsprodukt eine leichte, gelbweisse, amorphe Masse dar, welche aus keinem Lösungsmittel, auch bei sehr langsamem Verdunsten desselben, in krystallisierter Form erhalten werden konnte.

Der Körper besitzt keinen festen Schmelzpunkt; bei 170—180° fängt er an zu erweichen, bei weiterem Erhitzen auf 230° geht er unter Dunkelfärbung in eine schwarzbraune zähe Masse über; bei höheren Temperaturen findet Zersetzung statt.

In Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigäther leicht löslich, schwer in Ligroin, Benzol und Xylol. Seine Lösungen besitzen eine gelbbraune Farbe. Beim Uebergiessen mit leicht lösenden Mitteln sinkt die Substanz zuerst zu einer dunklen schmierigen Masse zusammen, ehe Lösung eintritt.

Bei langsamem Verdunsten der Lösungen in Aether, Aceton und Essigäther hinterbleibt der Körper als hellbrauner Firnis.

Er löst sich in Alkalihydroxyden- und Carbonat, und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure gefällt. Die bei der Isolierung des Körpers aus der sauren Condensationsmasse erhaltene alkalische Lösung ist anfangs schwach gelb gefärbt; beim Stehenlassen an der Luft, sehr rasch beim

Durchleiten von Luft durch die heisse Lösung färbt sich dieselbe intensiv bordeauxrot, der Körper scheint in alkalischer Lösung leicht oxydierbar zu sein; Permanganatlösung wird sofort entfärbt.

Die der alkalischen Lösung anhaftende blaue Fluorescenz ist nicht dem Condensationsprodukt eigen; sie rührt von einer Verunreinigung der Substanz durch β-Methyl-α-Methylumbelliferon her, welches sich bei der Condensation von Kahlbaumschem Dimethylacetessigester, der etwas Monomethylacetessigester enthält, mit Resorcin in geringen Mengen bildet; diese Beimengung wurde in Form ihres Methyläthers mit dem aus β-Methyl-α-Methylumbelliferon dargestellten Methyläther durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse identificiert.

Die alkoholische Lösung des amorphen Körpers giebt mit Eisenchlorid- oder Kaliumbichromatlösung keine Farbreaction; mit Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazon.

Beim Erhitzen über 250° verkohlt ein Teil des Körpers; daneben bildet sich ein gelbes zähes Oel von widerwärtigem Geruch, das sich in Alkalien mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz löst.

Acetyl-, Benzoyl- und Brombenzoylverbindung sind ebenfalls amorphe weisse Substanzen, die, wie das Ausgangsmaterial, beim Verdunstenlassen ihrer Lösungen als schwachgefärbte firnisähnliche Masse zurückbleiben.

Ein Versuch, das Acetylderivat im Vacuum zu destillieren, misslang.

Durch alkoholisches Kali werden diese Säurederivate rasch verseift.

Verhalten gegen Alkalien.

Gegen verdünnte Alkalien ist der amorphe Körper auch bei mehrstündigem Kochen beständig, von concentrierten wird er zersetzt. 3 gr des Körpers werden mit 15 gr einer concentrierten Natronhydratlösung gekocht; nach drei Stunden wird unterbrochen, nach Verdünnung mit Wasser unter Kühlung angesäuert, wobei ein brauner, amorpher Körper aus-

fällt; dem Filtrat lässt sich durch Aether eine Substanz entziehen, die beim Abdestillieren des Aethers als schmierige, nach Isobuttersäure riechende Masse zurückbleibt. Dieser Masse wurde durch einmaliges Auskochen mit Benzol $^1/_2$ gr Resorcin entzogen, das, noch unrein, den Schmelzpunkt 108° besass (statt 118°).

Dimethyläther des amorphen Körpers.

10 gr des amorphen Körpers (= $\frac{1}{20}$ Molecül) werden mit der Auflösung von 1 gr Natrium (= 1 Atom) in Methylalkohol versetzt, und nach Zusatz überschüssigen Jodmethyls bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction auf dem Wasserbad erhitzt. Der hiebei erhaltene Körper ist zum grössten Teil in Alkali noch löslich.

Die methylalkoholische Lösung wird daher mit einem zweiten Molecül Natriummethylat und dem nötigen Jodmethyl versetzt, und wieder bis zur neutralen Reaction erwärmt, dann, nach Abdestillieren des grössten Teils des Methylalkohols, die Lösung des Methyläthers in schwach alkalisches Wasser gegossen, wobei die letzten Reste unveränderter Substanz gelöst werden. Das in rötlichen Flocken sich abscheidende Rohprodukt wird durch Behandeln mit Aether, welcher einige Verunreinigungen ungelöst lässt, und mehrmaliges Fällen aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser gereinigt. Er stellt dann eine weisse amorphe leichte Masse dar.

In allen organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht löslich und beim Verdunsten dieser Lösungen als Firnis zurückbleibend.

Im Vacuum ist er zum grössten Teil unzersetzt destillierbar (von 250—270° bei 14 mm) und erstarrt in der Vorlage zu einer colophoniumähnlichen Masse.

Verhalten des Dimethyläthers gegen Alkalien.

Die Lösung von 6 gr Dimethyläther in überschüssigem 20%igem methylalkoholischem Kali wird sechs Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt; nach Abdestillieren eines Teils

des Alkohols wird mit Wasser versetzt, wobei 1,5 gr (=25 % des angewendeten Aethers) unveränderter Dimethyläther ausfallen; aus dem Filtrat wird durch verdünnte Schwefelsäure das in Alkali löslich gewordene Produkt als voluminöse, gelbbraune Masse gefällt.

Wird sofort nach dem Ansäuern wieder Alkali zugesetzt, löst sich der grösste Teil der Fällung wieder; bleibt aber der Körper längere Zeit mit Säuren in Berührung, wird er wieder vollkommen alkaliunlöslich. Auch bei wiederholtem Fällen geht er rasch wieder in die alkaliunlösliche Form über.

Versuche, den im Molecül enthaltenen Ring durch Einwirkung von überschüssigem Natriummethylat (4 Molecülen) und Jodmethyl unter Druck zu sprengen, hatten keinen Erfolg; die auf diesem Wege erhaltenen Produkte waren durch verdünntes alkoholisches Kali nicht zu einer Säure verseifbar, gegen concentriertes verhielten sie sich wie der Dimethyläther.

Gegen concentrierte Natronhydratlösung ist der Dimethyläther beständig; erst beim Schmelzen findet unter Entweichen übelriechender Dämpfe Zersetzung statt. In der Schmelze lassen sich Isobuttersäure und Resorcin nachweisen.

Verhalten des amorphen Körpers gegen Säuren.

Gegen verdünnte Säuren ist der amorphe Körper ziemlich beständig; dies liegt zum Teil daran, dass er beim Erwärmen unter Wasser zu einem braunen Harz zusammenschmilzt und dann von der Säure nur schwer angegriffen wird.

Die Lösung von 1 gr des Körpers in Alkohol wird mit einigen Tropfen concentrierter Schwefelsäure versetzt und gekocht; nach sechs Stunden wird unterbrochen und der Alkohol abdestilliert. Der grössere Teil des Körpers war unverändert; dass geringe Zersetzung eingetreten, zeigte die Anwesenheit von Resorcin im Filtrat und der Isobuttersäuregeruch desselben.

Lässt man eine Probe des Körpers über Nacht mit concentrierter Schwefelsäure stehen, und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man eine amorphe ockergelbe Masse, die sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe und grüner Fluorescenz löst, und, nach dem Verkohlungsrückstand zu urteilen, eine Sulfosäure ist. In dem schwefelsauren Filtrat sind die bei allen Spaltungen des amorphen Körpers auftretenden Produkte, Isobuttersäure und Resorcin, enthalten.

Bromierung des amorphen Körpers.

Die Lösung von 3 gr des amorphen Körpers wird langsam mit 6 gr (= 2 Molecülen) Brom versetzt; unter schwacher Erwärmung findet Bromwasserstoffentwicklung statt; nach zwölf Stunden wird der Lösung schweflige Säure zugesetzt, bis der Geruch nach freiem Brom verschwunden ist. Durch Eingiessen in Wasser erhält man den gebromten Körper in hellbraunen, durchscheinenden Flocken.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Essigäther leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

Das Bromderivat ist in Alkalihydroxyd- und Carbonat mit braunroter Farbe löslich.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali findet Abspaltung von Brom statt; es gelingt aber nicht, ein bromfreies Produkt zu erhalten; bei Anwendung concentrierten alkoholischen Kalis tritt vollständige Zersetzung ein; ebenso verhalten sich wässerige Alkalien.

Kuppelung des amorphen Körpers mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung.

4,5 gr des amorphen Körpers werden in überschüssigem Alkali gelöst, und unter Eiskühlung allmählich die berechnete Menge Diazobenzolchloridlösung zugesetzt. Nach einigen Stunden wird der gebildete Oxyazofarbstoff aus der braunroten alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Nach dem

Absaugen und Auswaschen wird die amorphe, halb schleimige Masse auf Thonteller gebracht, schliesslich auf dem Wasserbad getrocknet.

Aus seiner Lösung in Eisessig wird der Farbstoff durch Wasser in ziegelroten Flocken gefällt.

In den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Beim Verdunsten seiner Lösungen in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther bleibt er als roter, durchsichtiger Firnis zurück.

In Alkalihydroxyd löst sich der Farbstoff leicht, in Carbonat nur in der Hitze.

Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert ein amorphes, braunes Acetylderivat, das durch Alkalien äusserst leicht verseift wird.

Reduction des Farbstoffs.

3 gr des Farbstoffes werden mit der Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure gelinde erwärmt; nach etwa halbstündigem Schütteln ist der Farbstoff in Lösung gegangen; die gelbe, stark saure Lösung wird mit viel Wasser verdünnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme das Zinn ausgefällt, und das klare Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Durch Natronlauge wird das bei der Reduction gebildete Anilin abgeschieden und durch Ausäthern entfernt. Aus der alkalischen Lösung wird durch Kohlensäure ein braunschwarzer Körper gefällt, der die erwarteten Eigenschaften, sich sowohl in Alkalien als auch in Säuren zu lösen, besitzt.

Die Ausbeute an diesem Körper war indes sehr gering, das Produkt, wie die Amidophenole im allgemeinen, an der Luft leicht veränderlich; ausserdem gelang es nicht, es in krystallisierter Form zu erhalten.

Zum Schluss seien die Analysen des amorphen Körpers und seiner Derivate mitgeteilt, damit bei etwaiger späterer Bearbeitung desselben Stoffes Gelegenheit zu Vergleichen gegeben ist:

Condensationsprodukt

1. mit Schwefelsäure condensiert, für die Analyse vorbereitet durch Fällen aus seiner alkalischen Lösung durch Kohlensäure, dann dreimaliges Ausfällen aus der Lösung in Eisessig durch Wasser. Im Vacuumexsiccator getrocknet:

0 2365 gr Substanz gaben 0,5677 gr CO_2, 0,1293 gr H_2O
0.2376 gr „ „ 0,5707 gr CO_2, 0,1255 gr H_2O
Gefunden: 1. C = 65,48%, H = 6,11%
2. C 65,52%, H 5,91%

2. mit Salzsäuregas condensiert, gereinigt wie (1), im Vacuum bei 105° getrocknet:

a) 0.1965 gr Substanz gaben 0,4920 gr CO_2 u 0,1080 gr H_2O
b) 0.1678 gr „ „ 0,4230 gr CO_2 u. 0,0931 gr H_2O
c) 0.1712 gr „ „ 0,4302 gr CO_2 u. 0,0940 gr H_2O
Gefunden: a) C = 68,70%, H = 6,15%
b) C = 68,75%, H = 6,16%
c) C = 68,60%, H = 6,10%

Säurederivate aus dem nach 1. gewonnenen Condensationsprodukt dargestellt, gereinigt durch wiederholtes Fällen aus der Lösung in Eisessig durch Wasser. Im Vacuumexsiccator getrocknet:

Acetylderivat:

0,1294 gr Substanz gaben 0,3148 gr CO_2 u. 0,0672 gr H_2O
0,2393 gr „ „ 0,5814 gr CO_2 u. 0,1194 gr H_2O
Gefunden: C = 66,34%, H = 5,75%
C 66,27%, H 5,54%

Benzoylverbindung:

0,1537 gr Substanz gaben 0,4100 gr CO_2 u. 0,0746 gr H_2O
0,1288 gr „ „ 0,3400 gr CO_2 u. 0,0605 gr H_2O
Gefunden: C = 72,60%, H = 5,4%
C 72,00%, H 5,3%

Brombenzoylverbindung:

0.2048 gr Substanz gaben 0,4315 gr CO_2 u. 0,0730 gr H_2O
0.1942 gr „ „ 0,4100 gr CO_2 u. 0.0690 gr H_2O
Gefunden: C = 58,47%, H = 3,98%
C = 57,50%, H = 3,97%

0,2099 gr gaben 0,1050 gr AgBr
0,2072 gr „ 0,1058 gr AgBr
Gefunden: Br = 21,30%
Br = 21,40%

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil 10

I. Condensation von acylsubstituierten Acetessigestern mit Resorcin 19

II. Condensation von α-Chloracetessigester mit Phenolen . . 12

III. Condensation von methylierten Acetessigestern mit Resorcin 22

Experimenteller Teil 29

I. β-Phenylumbelliferon 29

Acetyl-β-Phenylumbelliferon 30

Benzoyl-β-Phenylumbelliferon 31

β-Methylumbelliferon 32

II. β-Methyl-α-Chlorumbelliferon 33

Acetyl-β-Methyl-α-Chlorumbelliferon 35

Benzoyl-β-Methyl-α-Chlorumbelliferon 36

β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon 37

Acetyl-β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon 38

Benzoyl-β-Methyl-α-Chlor-6-Methylumbelliferon 38

β-Methyl-α-Chlordaphnetin 39

Diacetyl-β-Methyl-α-Chlordaphnetin 41

Dibenzoyl-β-Methyl-α-Chlordaphnetin 42

Dimethoxy-β-Methyl-α-Chlordaphnetin 43

Einwirkung von Alkalien auf die α-Chlorcumarine 44

m-Oxy-β-Methylcumarilsäure 44

m-Oxy-β-Methylcumaron 46

3-Oxy-5-Methyl-β-Methylcumaron 48

2,3-Dimethoxy-β-Methylcumarilsäure 49

2,3-Dimethoxy-β-Methylcumaron 50

III. β-Methylumbelliferon 52
Condensation von Resorcin mit Dimethylacetessigester . . 53
Das Condensationsprodukt selbst 54
Verhalten gegen Alkalien 55
Dimethyläther 56
Verhalten des Dimethyläthers gegen Alkalien 56
Verhalten des amorphen Körpers gegen Säuren 57
Bromierung des amorphen Körpers 58
Kuppelung des amorphen Körpers mit Diazobenzolchlorid 58
Reduktion des Farbstoffs 59
Analysen 60